

## НИТРИД ВАНАДИЯ В ЖЕЛЕЗНОМ МЕТЕОРИТЕ УАКИТ (ПАВ), БУРЯТИЯ: ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И СТРУКТУРНЫЕ ДАННЫЕ

Шарыгин В.В.<sup>1-3</sup>, Яковлев Г.А.<sup>3</sup>, Рипп Г.С.<sup>4</sup>, Карманов Н.С.<sup>1</sup>, Избродин И.А.<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Институт геологии и минералогии им. В.С.Соболева СО РАН, г. Новосибирск

<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск

<sup>3</sup> Физико-технологический институт, Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург

<sup>4</sup> Геологический институт СО РАН, г. Улан-Удэ

sharygin@igm.nsc.ru

Железный метеорит **Уакит** (ПАВ) был зарегистрирован в Международном Метеоритном обществе 28 июня 2017 года [Рипп и др., 2017]. Он **был найден летом** 2016 года при золотодобывающих работах на террасе ручья Мухтунный в 4 км от поселка Уакит (Баунтовский Эвенкийский район, Республика Бурятия). Камасит является главным минералом метеорита (>98 об.%), остальные минералы представлены во второстепенных и аксессуарных количествах (шрейберзит, троилит, добреелит и др.). Для него также характерно присутствие крупных (до 1 см) сульфидных нодулей добреелит-троилитового состава. Магнетит, сидерит, пентландит, хизлевудит, тетратэнит и аварунит-никель, а также гётит, акагенит, гипс и водный Fe-фосфат, появляются на разных этапах преобразования метеорита в земных условиях. В отличие от других метеоритов ПАВ [Aron et al., 1981; Nolze et al., 2006], в метеорите Уакит уже на первых этапах исследований был обнаружен широкий спектр экзотических аксессуарных минералов: карлсбергит CrN, сфалерит ZnS, когенит Fe<sub>3</sub>C, никельфосфид (Ni,Fe)<sub>3</sub>P, фаза VN, калининит (Zn,Fe)Cr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> [Рипп и др., 2017; Ласточкин и др., 2017], а также фаза CuCrS<sub>2</sub>, которые относятся к первичному парагенезису (Рис. 1).

Нитрид ванадия был первоначально обнаружен в мелких фосфид-сульфидных включениях (до 100 μm) в камасите (Рис. 1-2). Изначальная структура таких включений характеризуется чередованием слоев добреелита и троилита, которые, по-видимому, образовались при твердофазном распаде исходного Fe-Cr-сульфида. Эти включения приурочены к трещинкам

в метеорите, которые на данный момент заполнены магнетитом, реже другими вторичными минералами. Как результат, включения имеют оторочку магнетита, который также заполняет все микротрещины, появившиеся из-за ударного метаморфизма. Еще одной особенностью таких включений является образование Ni-Fe-сульфидов (пентландит, хизлевудит) за счет замещения троилита. В дальнейшем фаза VN была выявлена и в крупных добреелит-троилитовых нодулях: в краевых зонах, а также в участках сильно раздробленного добреелита, где все микротрещины заполнены магнетитом, и на границе добреелита и шрейберзита.

Во всех случаях размер фазы VN редко превышает 5 μm и она тесно ассоциирует с добреелитом, в котором иногда образует идиоморфные кристаллы (Рис. 2). Она также присутствует в виде округлых зерен в шрейберзите (Рис. 1). К сожалению, из-за малых размеров не всегда удавалось проанализировать корректно состав этой фазы (без захвата соседних фаз). Лишь в трех включениях, где размер фазы составлял около 5 μm, EDS-анализ был успешным: сканирующие микроскопы LEO-1430 (система микроанализа INCA Energy-300, ГИН СО РАН, Улан-Удэ) и MIRA 3 LMU (система микроанализа INCA Energy 450 XMax-80, ИГМ СО РАН, Новосибирск). В целом, химический состав близок к стехиометричной фазе VN, но характеризуется присутствием Cr и Fe (V<sub>0.91</sub>Cr<sub>0.07</sub>Fe<sub>0.02</sub>V, Таб. 1). Постоянная примесь Cr, по-видимому, свидетельствует об ограниченном изоморфизме VN-CrN. Следует отметить, что мете-

Таблица 1. Химический состав (EDS-WDS, мас.%) нитрида ванадия из фосфид-сульфидных включений, метеорит Уакит (Рис. 1-3)

Состав, мас.%							Формула, расчет на 2 иона			
Зерно	n	V	Cr	Fe	N	Сумма	V	Cr	Fe	N
VN-1	34	71.33	5.59	1.54	21.41	99.87	0.914	0.070	0.018	0.998
VN-2	9	71.24	5.57	1.66	21.40	99.86	0.913	0.070	0.019	0.998
VN-3	10	71.42	5.53	1.54	21.44	99.93	0.914	0.069	0.018	0.998
Ideal VN		78.43	0.00	0.00	21.57	100.00	1.000	0.000	0.000	1.000
Ideal V <sub>0.9</sub> Cr <sub>0.1</sub> N		70.48	7.99	0.00	21.53	100.00	0.900	0.100	0.000	1.000

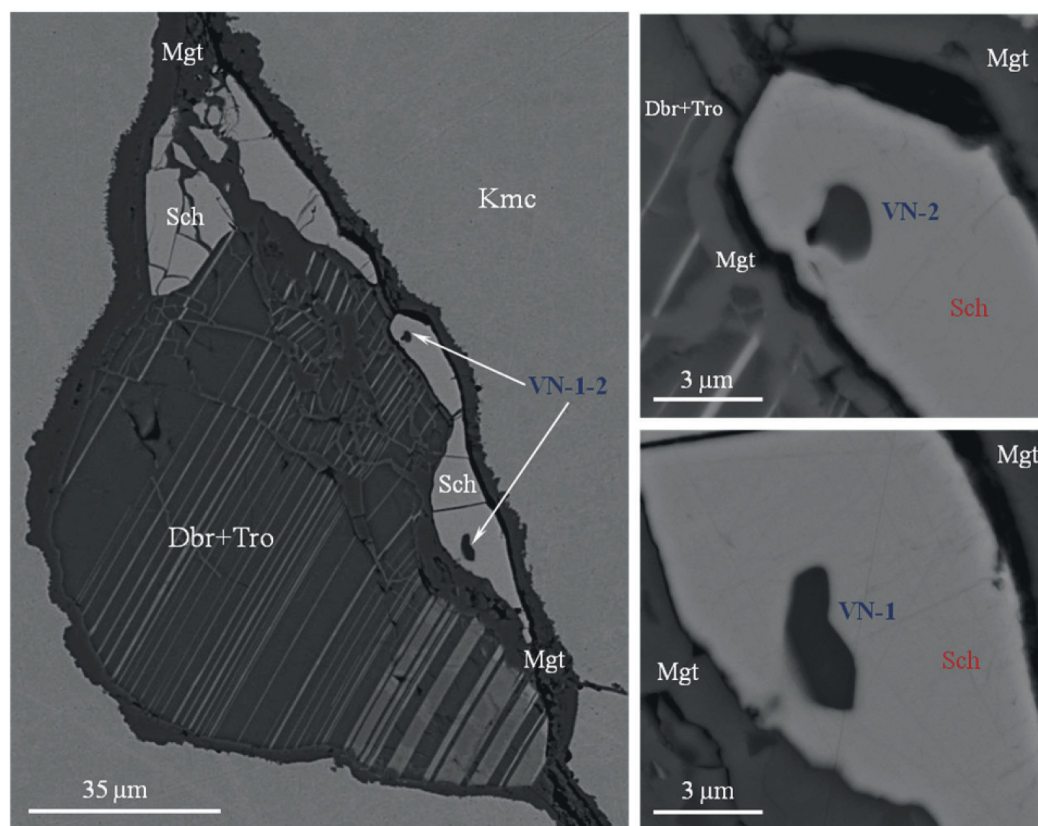


Рис. 1. BSE-фотография фосфид-сульфидного включения с VN в камасите, метеорит Уакит. Символы: Kmc – камасит; Sch – шрейберзит; Dbr – добреелит; Tro – троилит; Mgt - магнетит; VN-1, VN-2 – зерна VN в шрейберзите

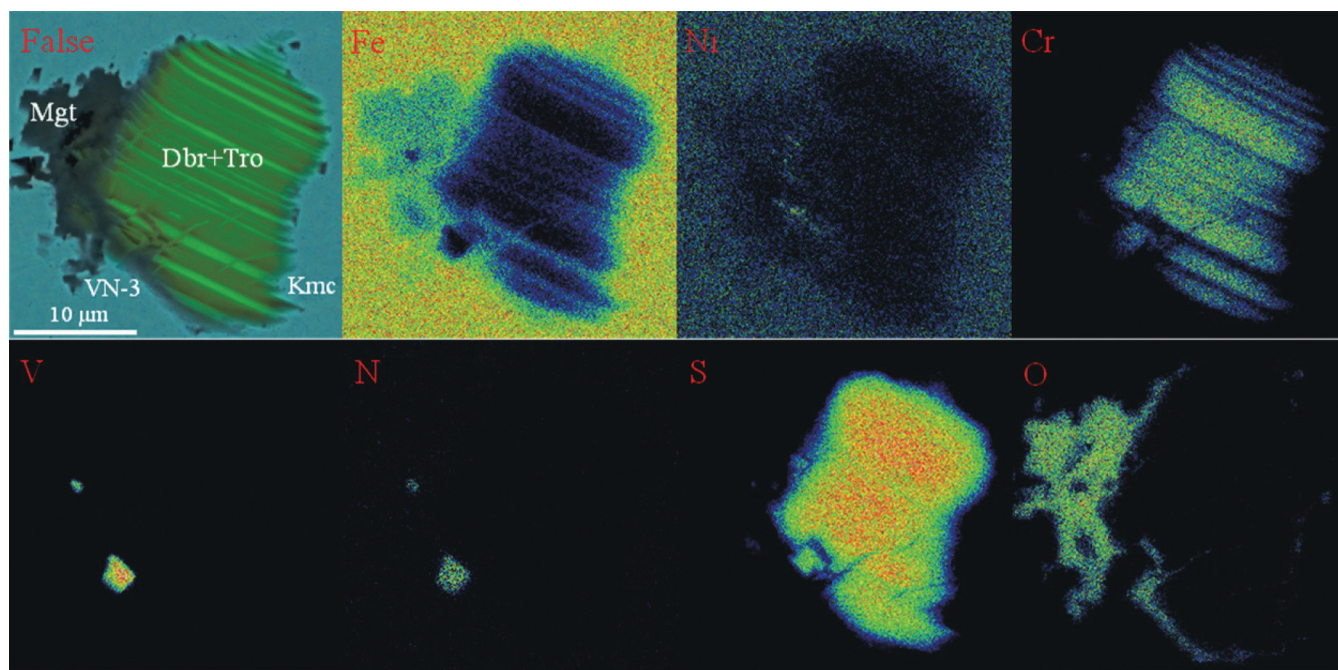


Рис. 2. Элементные карты для фосфид-сульфидного включения с VN в камасите, метеорит Уакит

орит Уакит содержит акцессорный карлсбергит CrN, который присутствует в камасите в виде отдельных зерен или сростаний с другими минералами (сфалерит, шрейберзит, калининит), а также в некоторых добреелит-троилитовых включениях [Рипп и др., 2017; Ласточкин и др., 2017]. Содержания V в нем

не превышают 0.2 мас.%. Однако на данный момент каких-либо взаимоотношений между карлсбергитом и фазой VN обнаружить не удалось.

Синтетический VN давно широко используется в различных отраслях производства. В целом, нитриды переходных металлов (CrN, VN и др.) обладают по-



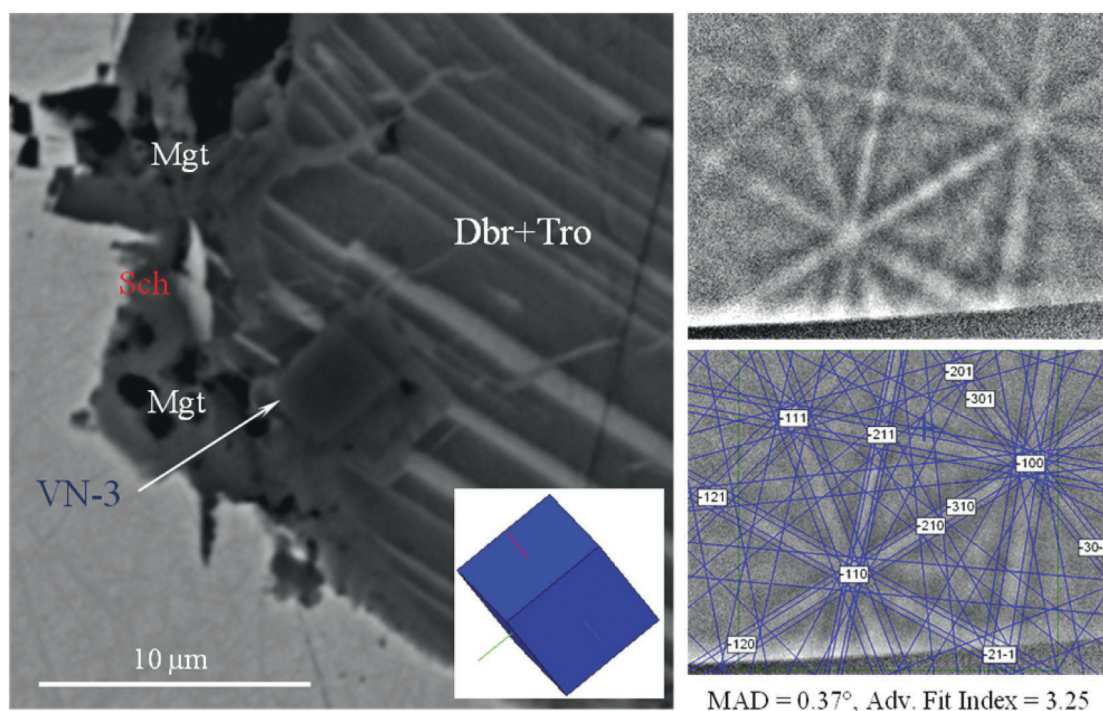


Рис. 3. BSE-фотография фосфид-сульфидного включения с VN в камасите, Кикучи картинка для VN (исходная и индексированная) и ориентировка кристалла VN. MAD – среднее угловое отклонение в сопоставлении с синтетическим соединением VN

лезными физическими и химическими свойствами: высокие температура плавления и механическая прочность, металлическая проводимость, химическая устойчивость и др. [Glaser et al., 2007 и др.].

Их используют в качестве легирующих добавок в металлургии, твердопрочных и антикоррозионных покрытий, автоэмиссионных веществ, полупроводников и буферных слоев в микроэлектронике. Соединение VN было впервые синтезировано в 20-е годы прошлого столетия [Becker, Ebert, 1925]. С тех пор кристаллическая структура и свойства VN изучены достаточно детально и до сих пор изучаются [Duwez, Odell, 1950; Gajbhiye, Ningthoujam, 2006; Lei et al., 2013; Mei et al., 2015; Morel et al., 2016; Qiu et al., 2013; Ravi et al., 2010; Sen, 2004; Schönberg, 1954; Zhao et al., 2006; и др.]. В системе V-N присутствуют три стабильных соединения: VN,  $V_2N$  и V [Arbuzov et al., 1975; Ohtani, Hillert, 1991; Okamoto, 2001 и др.]. При высоких и комнатных температурах фаза VN представлена кубической модификацией (структура NaCl,  $Fm\bar{3}m$ ,  $a \approx 4.13$  Å,  $Z=4$ ). При температурах ниже 230°K она переходит в тетрагональную модификацию ( $P\bar{4}2m$ ) [Kubel et al., 1988; Ivashchenko, Turchi, 2008; Mei et al., 2015]. Обзор всех данных показывает, что при комнатной температуре это соединение стабильно в форме упорядоченной кубической фазы VN.

Таким образом, фаза VN, выявленная в метеорите Уакит, скорее всего, является ее кубической

модификацией. Для проверки это предположения, мы использовали метод EBSD (сканирующий микроскоп Carl Zeiss FESEM Sigma VP, EBSD приставка NORPLYS, HKL Instruments, программа Flamenco Acquisition, УрФУ, Екатеринбург). Для этих целей были измерены три зерна VN из метеорита Уакит. В целом, выявлено полное структурное соответствие с синтетической фазой VN. Параметр MAD (среднее угловое отклонение) составлял 0.14-0.37° (best fit). Результаты исследований для одного из зерен приведены на Рис. 3.

Взаимоотношения фаз в сульфидных включениях (Рис. 1-3) показывают, что VN является одной из ранних и первичных фаз в метеорите Уакит с возможной температурой образования  $> 1000^\circ\text{C}$ . Условия кристаллизации этой фазы пока трудно объяснить. Валовый состав метеорита и камасита указывает на очень низкие концентрации V – 0.04-0.52 ppm [Рипп и др., 2017]. На данный момент, опираясь на данные по синтетике, мы имеем все основания для регистрационной заявки в ММА нового потенциального минерала VN (рабочее название - уакитит). В структурном плане этот новый минерал относится к группе карлсбергита (карлсбергит CrN, осборнит TiN).

*Работа выполнена при частичной поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (постановление № 211 Правительства Российской Федерации).*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ласточкин Е.И., Рипп Г.С., Избродин И.А., Хромова Е.А., Шарыгин В.В. Минеральный состав метеорита Уакит (Республика Бурятия) // Материалы IV Всероссийской молодежной конференции. 2017. Улан-Удэ, ГИН СО РАН. С. 146-148.
2. Рипп Г.С., Шарыгин В.В., Избродин И.А., Рагозин А.Л., Хромова Е.А. Минералогия и геохимия железного метеорита Уакит (ПАВ), Бурятия // Материалы юбилейного съезда Российского минералогического общества «200 лет РМО». 2017. Санкт-Петербург. Т. 2. С. 311-313.
3. Arbuzov M.P., Khaenko B.V., Frenkel O.A. X-ray diffraction investigation of the phases in the system V-N // *Inorganic Materials*. 1975. V. 11. P. 196-200.
4. Axon H.J., Kinder J., Haworth C.W., Horsfield J.W. Carlsbergite, CrN, in troilite, FeS, of the Sikhote Alin meteoritic iron // *Mineral. Mag.* 1981. V. 44. P. 107-109.
5. Becker K., Ebert F. Die Kristallstruktur einiger binärer Carbide und Nitride // *Zeitschrift für Physik*. 1925. V. 31. P. 268-272.
6. Duwez P.E., Odell F. Phase relationships in the binary systems of nitrides and carbides of zirconium, columbium, titanium, and vanadium // *Journal of the Electrochemical Society*. 1950. V. 97. P. 299-304.
7. Gajbhiye N.S., Ningthoujam R.S. Low temperature synthesis, crystal structure and thermal stability studies of nanocrystalline VN particles // *Materials Research Bulletin*. 2006. V. 41. P. 1612-1621.
8. Glaser A., Surnev S., Netzer F.P., Fateh N., Fontalvo G.A., Mitterer C. Oxidation of vanadium nitride and titanium nitride coatings // *Surface Science*. 2007. V. 601. P. 1153-1159.
9. Ivashchenko V.I., Turchi P.E.A. Phonon softening and the phase transition in VN // *Physical Review B*. 2008. V. 78, 224113.
10. Kubel F., Lengauer W., Yvon K., Knorr K., Junod A. Structural phase transition at 205 K in stoichiometric vanadium nitride // *Physical Review B*. 1988. V. 38. P. 12908-12912.
11. Lei L., Yin W., Jiang X., Lin S., He D. Synthetic route to metal nitrides: High-pressure solid-state metathesis reaction // *Inorganic Chemistry*. 2013. V. 52. P. 13356-13362.
12. Mei A.B., Hellman O., Wireklint N., Schlepütz C.M., Sangiovanni D.G., Alling B., Rockett A., Hultman L., Petrov I., Greene J.E. Dynamic and structural stability of cubic vanadium nitride // *Physical Review B*. 2015. V. 91. 054101.
13. Morel A., Borjon-Piron Y., Porto R.L., Brousse T., Bélanger D. Suitable conditions for the use of vanadium nitride as an electrode for electrochemical capacitor // *Journal of the Electrochemical Society*. 2016. V. 163 (6). P. A1077-A1082.
14. Nolze G., Wagner G., Saliwan Neumann R., Skála R., Geist V. Orientation relationships of carlsbergite in schreibersite and kamacite in the north Chile iron meteorite // *Mineralogical Magazine*. V. 70. 2006. P. 373-382.
15. Ohtani H., Hillert M. A thermodynamic assessment of the V-N system // *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. 1991. V. 15. P. 11-24.
16. Okamoto H. N-V (Nitrogen-Vanadium) // *Journal of Phase Equilibria*. 2001. V. 22. P. 362-364.
17. Qiu Y., Zhang S., Li B., Wang Y., Lee J.-W., Li F., Zhao D. Improvement of tribological performance of CrN coating via multilayering with VN // *Surface and Coatings Technology*. 2013. V. 231. P. 357-363.
18. Ravi C., Sahu H.K., Valsakumar M.C., van de Walle A. Cluster expansion Monte Carlo study of phase stability of vanadium nitrides. *Physical Review B*. V. 81. 2010. 104111.
19. Sen U. Thermo-reactive diffusion vanadium nitride coatings on AISI 1020 steel // *Key Engineering Materials*. 2004. V. 264-268. P. 577-580.
20. Schönberg N. An X-ray investigation on ternary phases in the Ta-Me-N systems (Me= Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) // *Acta Chemica Scandinavica*. V. 8. 1954. P. 213-220.
21. Zhao H., Lei M., Chen X., Tang W. Facile route to metal nitrides through melamine and metal oxides // *Journal of Materials Chemistry*. 2006. V. 16. P. 4407-4412.